

明 細 書

有機イリジウム化合物、その製法、及び膜の製造方法

<技術分野>

本発明は、基板表面にイリジウム含有膜を製造するための材料となりうる有機金属化合物、該化合物の製造方法、およびイリジウム含有膜の製造方法に関する。

<背景技術>

近年の集積回路においては、強誘電体の残留分極を用いた強誘電体メモリが盛んに検討されている。具体的にはチタン酸ジルコン酸鉛 ($PZT: Pb(Ti, Zr)O_3$)、あるいはタンタル酸ビスマスストロンチウム ($SBT: SrBi_2Ta_2O_9$) 等が検討されており、これら強誘電体の電極材料としてルテニウム、白金、イリジウム等の貴金属薄膜、またはこれらの貴金属の酸化物薄膜が必要となる。特にイリジウムおよびイリジウム酸化物は今後の電極材料の中心になると注目されている。イリジウムおよびイリジウム酸化物薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition法: CVD法) が用いられている。特に、CVD法は均一な皮膜を製造しやすい上にステップカバレッジ性 (段差被覆能) に優れることから、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる為今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられる。

このCVD法を用いて薄膜を形成させるための原料物質としては、金属化合物の中でも融点が低く取り扱い性が容易である有機金属化合物が適していると考えられる。従来、イリジウムまたはイリジウム酸化物薄膜を析出させる為の有機金属化合物としてはトリス (ジピバロイルメタナト) イリジウムやトリス (アセチルアセトナト) イリジウムや (シクロペンタジエニル) (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウムなどが検討されている。これらのイリジウム化合物は大気中の安定性が高く、毒性も無いことからCVD原料としての適性を有するものの、常

温では固体であり、原料の気化および基板への輸送が困難になるという問題点がある。

そこで最近では融点の低いイリジウム錯体についての研究が活発に行われている。このイリジウム錯体の低融点化の手法としては、シクロペンタジエニル（1，5－シクロオクタジエン）イリジウムにおいてシクロペンタジエニル環の少なくとも一つの水素原子をアルキル基で置換した化合物とするものがある。

例えば、シクロペンタジエニル誘導体として、（1，5－シクロオクタジエン）（エチルシクロペンタジエニル）イリジウムがある（例えば特開平11-292888号公報参照）。この金属化合物は常温で液体であり、その融点も（シクロペンタジエニル）（1，5－シクロオクタジエン）イリジウムに比して低いことから、CVD法に適用する原料物質として必要な特性を具備するものであるとされている。しかしこの化合物は安定性が極めて高いことから錯体の分解温度が高く、必然的に成膜時の基板温度を高くする必要があり、結果として成膜時の段差被覆性（ステップカバレッジ性）に劣るという問題点を抱えていた。またイリジウム酸化膜が生成しにくいという問題点も抱えていた。また、エチレンとシクロペンタジエニル基を配位子として有するイリジウム錯体の報告例としては、（シクロペンタジエニル）ビス（エチレン）イリジウムの合成例がある（例えば文献 M. Dzialis, A. Hohn and H. Werner, J. Organomet. Chem. 330（1987）207-219参照）が、室温で固体の化合物でありCVD材料としては不適なものである。

<発明の開示>

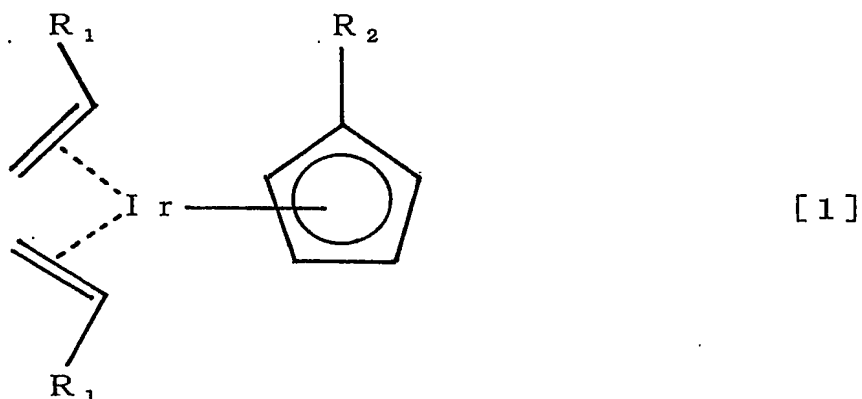
本発明は上記技術上の問題点に鑑みてなされたものである。即ちイリジウム含有膜を形成させる原料となりうる有機金属化合物に関し、融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物、その製造方法、およびその有機金属化合物を用いたイリジウム含有膜の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、先の課題を解決すべく検討を重ねた結果、（シクロペンタジエニ

ル) ビス (エチレン) イリジウムのシクロペンタジエニル環 (以後C_p環とする) またはエチレンに低級アルキル基を導入することにより、室温で液体の融点を示し、良好な気化特性、分解特性を有する新規なイリジウム錯体を開発するに至った。

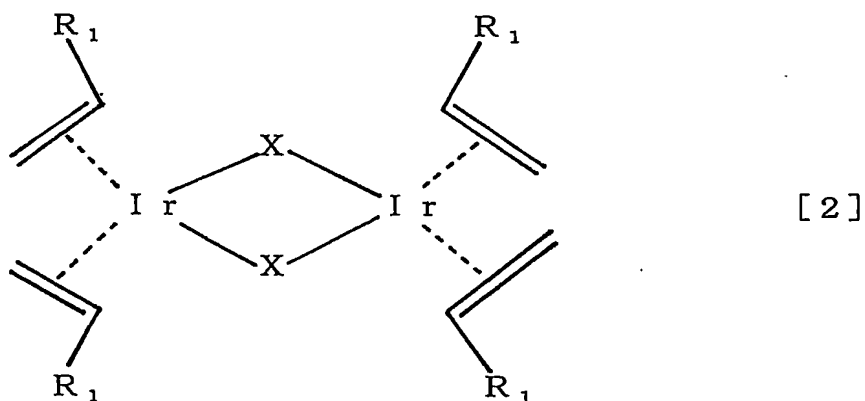
すなわち本発明は、

一般式 [1]

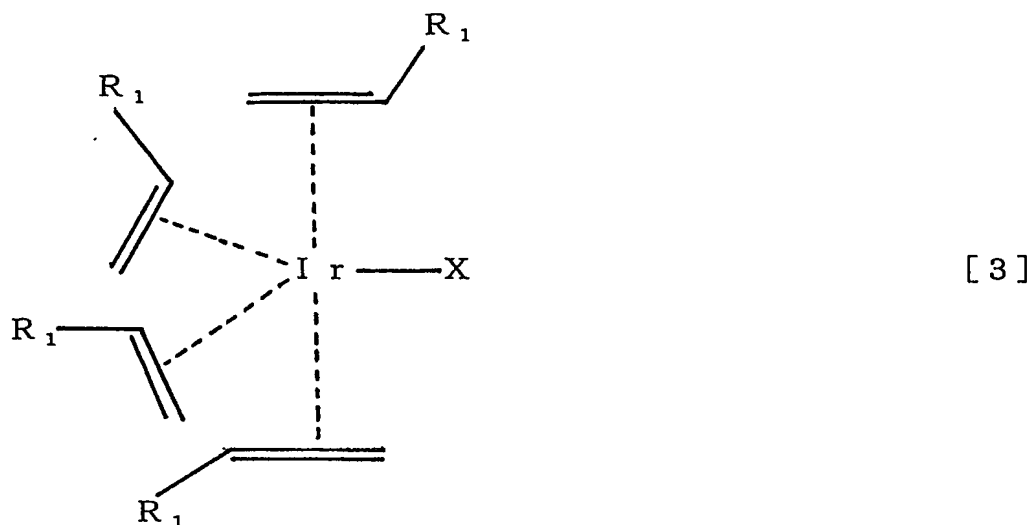


[式中R₁は水素原子または低級アルキル基を示す。また式中R₂は低級アルキル基を示す。] で表されることを特徴とする有機イリジウム化合物である。

また本発明は、一般式 [2]



[式中R₁は前述と同様を示す。また式中Xはハロゲン原子を示す。] または一般式 [3]



[式中 R_1 及び X は前述と同様を示す。] で表される化合物に、一般式 [4]



[式中 R_2 は低級アルキル基を示す。また式中 M はアルカリ金属を示す。] で表される化合物を反応させることを特徴とする、一般式 [1] で表される有機イリジウム化合物の製造方法である。

さらに本発明は、一般式 [1] で表される有機イリジウム化合物を原料とすることを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法である。

<図面の簡単な説明>

図 1 は実施例 1 で得られたイリジウム化合物の GC/MS のチャートを示す図であり、

図 2 は実施例 1 で得られたイリジウム化合物の分解特性を示す図であり、

図 3 は比較例 1 で得られた (1, 5-シクロオクタジエン) (エチルシクロペンタジエニル) イリジウムの分解特性を示す図であり、

図4は実施例2で得られた（メチルシクロペンタジエニル）ビス（エチレン）イリジウムのGC/MSのチャートを示す図であり、

図5は実施例3で用いたCVD法の装置の概略図である。

なお、図中の符号、1は原料容器、2はオイルバス、3は反応槽、4は基板、5は酸化ガス、6はカウンターガス、7はキャリアガス、8はマスフローコントローラー、9はマスフローコントローラー、10はマスフローコントローラー、11は真空ポンプ、12は排気である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を更に詳細に説明する。

最初に本明細書で用いられる用語の定義ならびにその具体例について説明する。

本明細書において、低級アルキル基とは、炭素数1個以上6個以下の直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基を示す。よって R_1 または R_2 において用いられる低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、1-シクロプロピルエチル基、2-シクロプロピルエチル基、およびシクロブチルメチル基等があげられる。

本発明において R_1 は水素原子または低級アルキル基を示す。 R_1 において好ましくはメチル基または水素原子であり、更に好ましくは R_1 が水素原子である。

一方、本発明において R_2 は低級アルキル基を示すが、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基であり、更に好ましくはメチル基またはエチル基である。また本発明において X はハロゲン原子を示すが、ハロゲン原子としては例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などがあげられ、中でも塩素または臭素原子が好ましい。また本発明において M はアルカリ金属を示すが、アルカリ金属としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、中でもリチウムまたはナトリウムが好ましい。

本発明の一般式〔1〕で示される有機イリジウム化合物は、前述の一般式〔2〕または〔3〕で表される化合物に、一般式〔4〕で表される化合物を反応させることにより得ることができる。このときの反応条件は特に限定されないが、例えば両者をそれぞれ適当な溶媒に添加し、それらを低温で混合・反応させればよい。後処理は特に限定されないが、一般的な方法として、反応終了後の混合液を濃縮し、得られる混合物からペンタン、ヘキサン、エーテル等の有機溶媒で目的物を抽出した後に適当な担体を選択し、適当な有機溶媒を溶離液としてカラムクロマトグラフィーを行った後、蒸留することにより、目的とする有機イリジウム化合物を得ることが出来る。

本発明の一般式〔1〕で表される有機イリジウム化合物を原料としてイリジウム含有膜を製造することができる。製造方法の具体的手段については特に限定されないが、例えばCVD法を用いても良いし、原子層蒸着法（Atomic Layer Deposition法：ALD法）を用いても良いし、またスピコート法などを用いても良い。

また、本発明の一般式〔1〕で表される有機イリジウム化合物を用いてCVD法、ALD法などでイリジウム含有膜を製造する場合、成膜チャンバーへの原料供給方法は特に限定しないが、たとえば、ガスバブリング法を用いても良く、またリキッドインジェクション法を用いても良い。

さらに本発明においてCVD法またはALD法などでイリジウム含有膜を製造する場合、用いられる有機イリジウム化合物は、そのまま用いても良く、また有機溶媒に溶解した有機イリジウム化合物溶液として用いても良い。

溶液として使用する場合に用いられる有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

<実施例>

次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

実施例 1 (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムの合成および熱分解特性

THF 10 ml 中にジμ-クロロテトラキス (エチレン) ニイリジウム (I) 49 mg を加え、反応フラスコを -78℃ に冷却し、リチウムエチルシクロペンタジエニド 17 mg の THF 溶液 10 ml を添加した。-78℃ で 30 分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、1 時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液についてアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー (溶離液; ヘキサン) を行い、目的物である (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムを 14 mg 得た。

淡黄色油状物

¹H-NMR (500 MHz, Benzene-d₆, δ ppm)

4.78-4.77 (m, 2H), 4.66-4.65 (m, 2H), 2.60-2.58 (m, 4H), 1.90 (q, J=2.5 Hz, 2H), 0.94 (t, J=2.5 Hz, 3H), 0.94-0.91 (m, 4H)

IR (neat, cm^{-1})

3040, 2970, 2920, 2870, 1480, 1460, 1435, 1310, 1165, 1150, 1035, 1010, 990, 810, 790

MS (GC/MS, EI)

^{193}Ir での(エチルシクロペンタジエニル)ビス(エチレン)イリジウムの分子イオンピーク; m/z 342 (図1)

また、この化合物の分解特性を測定した結果を図2に示す。図2からも明らかなように、本発明の有機イリジウム化合物は分解開始温度がおよそ220℃付近にあり、後述の比較例1の化合物(従来品)よりも低温で熱分解することができる。

なお、この測定条件は以下の通りである。

測定方法: 入力補償示差走査熱量測定(DSC)

測定条件: 参照 アルミナ

不活性ガス 窒素 50 ml/min

昇温 10℃/min。

比較例1 (エチルシクロペンタジエニル)(1,5-シクロオクタジエン)イリジウムの分解特性

実施例1と同様にして、(エチルシクロペンタジエニル)(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(従来品)の分解特性を測定した。結果を図3に示す。図3からも明らかなように、この従来品は分解開始温度がおよそ370℃付近にある。

実施例2 (メチルシクロペンタジエニル)ビス(エチレン)イリジウムの合成

THF 50 ml中にジμ-クロロテトラキス(エチレン)ニイリジウム(I) 0.97 gを加え、反応フラスコを-78℃に冷却し、リチウムメチルシクロペンタジエニド178 mgのTHF溶液50 mlを添加した。-78℃で1時間40分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、1時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液についてアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー(溶離液;ヘキサン)を行い、目的物である(メ

チルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムを 409 mg 得た。

乳白色固体

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Benzene- d_6 , δ ppm)

4.84 (t, $J=2.0$ Hz, 2H), 4.59 (t, $J=2.0$ Hz, 2H),
2.55–2.44 (m, 4H), 1.51 (s, 3H), 0.95–0.93 (m,
4H)

MS (GC/MS, EI)

^{193}Ir での (メチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムの分子イオンピーク; m/z 328 (図4)。

実施例3 (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムを用いたイリジウム膜の製造

図5に示す装置を用い、基板4としては表面に SiO_2 膜が 100 nm 形成された Si 基板を用いた。原料容器1内に (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウム約 10 g を入れてオイルバスで加熱、50℃恒温状態にした。真空ポンプ11、圧力調製弁を用いて反応槽3を 10 Torr、原料容器内1を 100 Torr に調整した。キャリアガス7として窒素を用い、流量をマスフローコントローラー10で 100 sccm に設定した。酸化ガス5として酸素を用い、カウンターガス6として窒素を用いた。酸化ガス流量をマスフローコントローラー8で 10 sccm に設定し、カウンターガス流量をマスフローコントローラー9で 90 sccm に設定した。基板4を 400℃に設定し、加熱保持した状態で60分間成膜を行った。成膜された膜は金属イリジウム膜であり、膜厚は 300 nm であった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年8月19日出願の日本特許出願 (特願 2003-295329)、2003年11月12日出願の日本特許出願 (特願 2003-383169)、および 2004年1月13

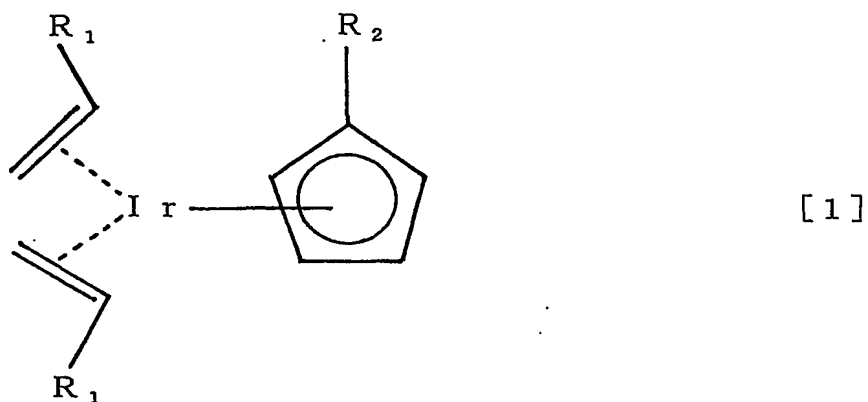
日出願の日本特許出願（特願 2004－5503）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

＜産業上の利用可能性＞

本発明の有機イリジウム化合物は、イリジウム含有膜を製造する方法としてCVD法を用いた場合にガスバブリング条件において液体であることから、定量的に供給することができる。また従来の材料よりも低温で熱分解することができるので、基板上にステップカバレッジ性に優れるイリジウム含有膜を形成することが出来る。本発明により量産性に優れたイリジウム含有膜を形成できる。

請 求 の 範 囲

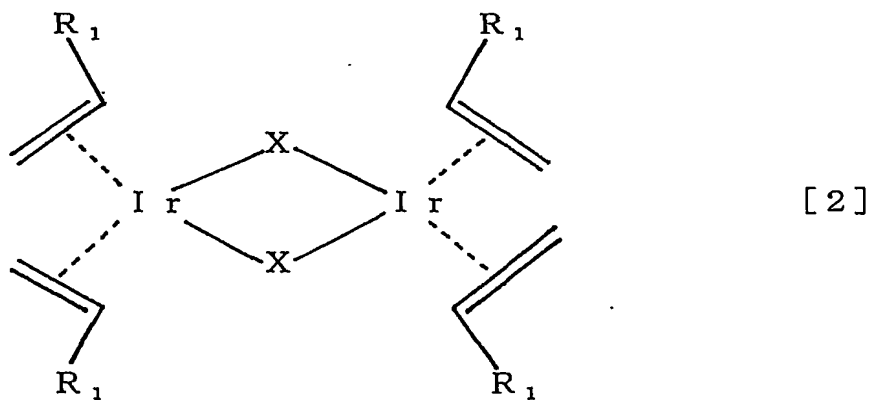
1. 一般式 [1]



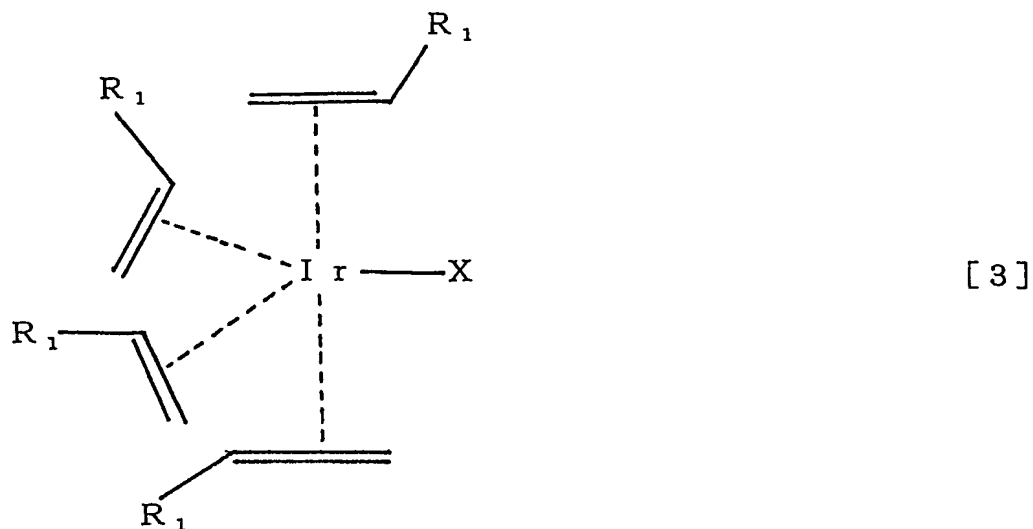
[式中R₁は水素原子または低級アルキル基を示す。また式中R₂は低級アルキル基を示す。] で表されることを特徴とする有機イリジウム化合物。

2. 請求の範囲第1項において、R₁が水素原子を示すことを特徴とする有機イリジウム化合物。

3. 一般式 [2]



[式中R₁は水素原子または低級アルキル基を示す。また式中Xはハロゲン原子を示す。] または一般式 [3]



[式中 R_1 及び X は前述と同様を示す。] で表される化合物に、一般式 [4]



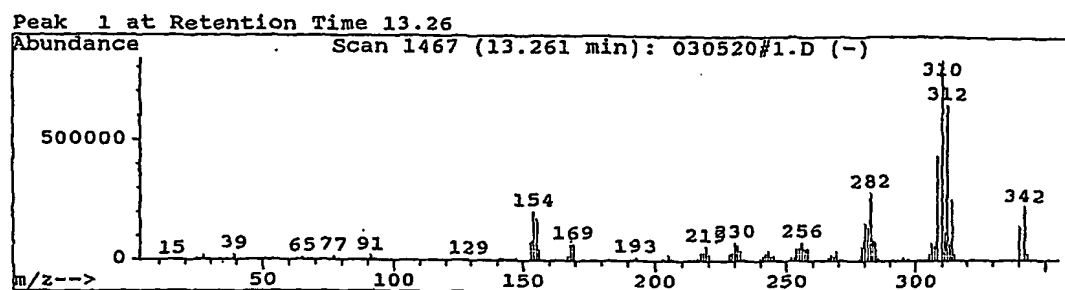
[式中 R_2 は低級アルキル基を示す。また式中 M はアルカリ金属を示す。] で表される化合物を反応させることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の有機イリジウム化合物の製造方法。

4. 請求の範囲第 3 項において、 R_1 が水素原子を示すことを特徴とする製造方法。

5. 請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の有機イリジウム化合物を原料とすることを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法。

6. 請求の範囲第 5 項において、 R_1 が水素原子を示すことを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法。

☒ 1



☒ 2

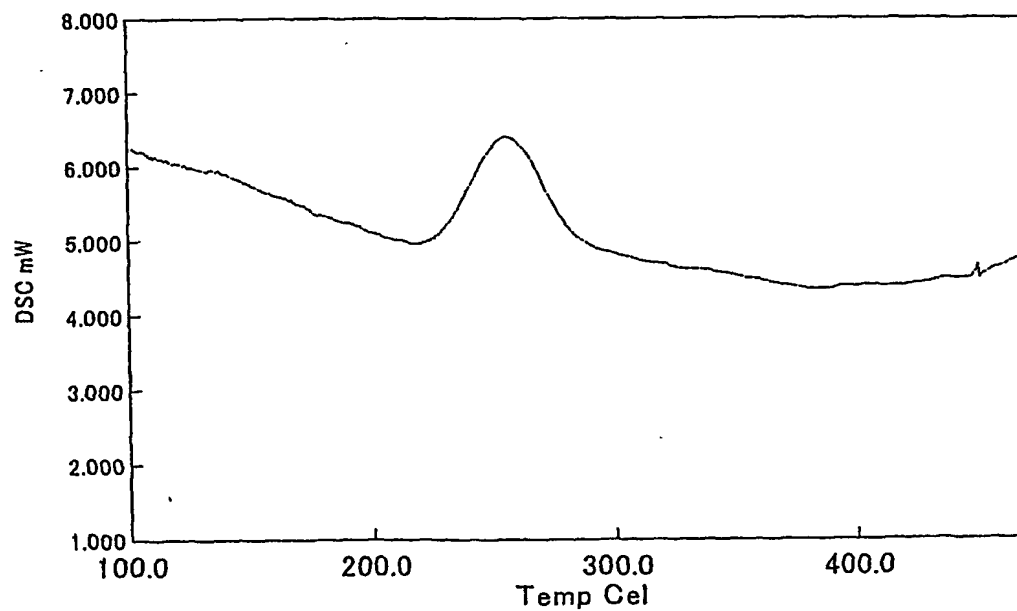


図3

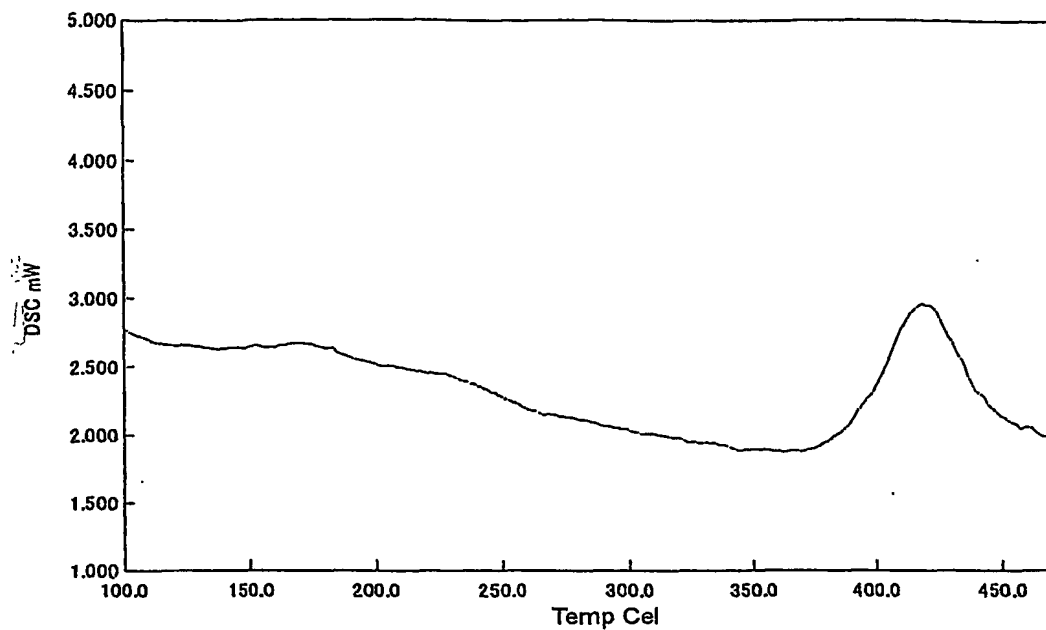


図4

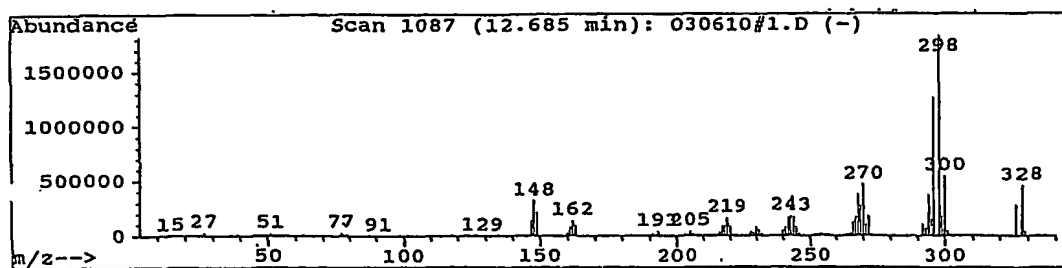


図5

